

ICS 71.020
CCS G 85

T/ZJATA

浙 江 测 试 团 体 标 准

T/ZJATA 0016—2023

化学实验反应风险评估与预防技术规范

Technical specification for risk assessment and prevention of chemical
experimental reactions

2023-04-15 发布

2023-05-15 实施

浙江省分析测试协会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由浙江省分析测试协会提出并归口。

本文件起草单位：浙江化安安全技术研究院有限公司、浙江吉华集团股份有限公司、上虞京新药业有限公司。

本文件主要起草人：王俊、洪亮、徐海波、谢刚、盛学斌、邢园科。

引 言

通过采用化学实验反应风险评估的方法，揭示反应参数、物料性质、实验设备、操作方式等条件对人员和实验室的影响程度，并进行实验风险规避或预防，对反应安全性的认识、实验操作的正常开展，以及实验室的安全运行都有着重要的意义，也有利于从本质上提升反应工艺产业化过程中的安全水平，有效预防安全事故的发生。

化学实验反应风险评估与预防技术规范

1 范围

本文件规定了化学实验反应风险评估和风险预防的技术规范。

本文件适用于化工行业的化学实验反应风险评估与预防。其他行业的实验室可参照使用。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 13690—2009 化学品分类和危险性公示 通则

GB/T 24777—2009 化学品理化及其危险性检测实验室安全要求

GB/T 27476.5—2014 检测实验室安全 第5部分：化学因素

GB/T 34065—2017 分析仪器的安全要求

GB/T 34708—2017 化学品风险评估通则

GB/T 22232—2008 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法

GB/T 42300—2022 精细化工反应安全风险评估规范

3 术语和定义

GB/T 34065—2017、GB 13690—2009、GB/T 42300—2022 界定的术语和定义适用本文件。

4 化学实验过程的影响因素与风险等级划分

4.1 总则

化学实验的潜在风险在于非预期的实验结果，会造成实验室受损、人员伤害。按GB/T 24777—2009、GB/T 27476.5—2014、GB/T 34708—2017、GB/T 42300—2022规定，对化学实验反应过程的影响因素进行识别，对风险等级进行划分，并采取优化措施，可预防或降低事故发生的概率和影响程度，提高化学实验运行的安全系数。

影响化学实验安全的主要因素包括实验条件（温度、压力）、实验物料（物理危险性、健康危害性、腐蚀性、使用剂量）、实验反应热（合成反应绝热温升、分解反应绝热温升）、实验设备、实验操作、实验类型及实验前/后处理。

根据潜在风险可能造成的危害划分为稍有风险、轻度风险、中度风险、高度风险、严重风险5个风险等级，分别用风险等级指数1、2、3、4、5表示，各风险等级对应可能造成的危害如表1所示。

表 1 风险等级对应的危害

风险等级	可能造成的危害
1	实验危险性较低
2	实验室轻度受损或人员轻度伤害
3	实验室中度受损或人员中度伤害
4	实验室重度受损或人员重度伤害
5	实验室毁灭性受损或人员致死

注：参照 GB/T 42300—2022 分为 5 级，等级越高风险越大。

根据各影响因素的风险等级计算实验的风险系数，结合典型化学反应风险定级，确定该化学实验风险综合等级，以对应实施相应的风险预防、控制措施，降低化学实验的风险。

4.2 实验温度、压力

实验温度和实验压力分别依据数值范围进行风险等级划分，如表 2 所示。

表 2 实验温度、压力风险等级

风险等级	实验温度 (T) ℃	实验压力 (P) barG
1	$15 \leq T \leq 30$	$P=0$
2	$-20 < T < 15$ 或 $30 < T < 70$	$-1 < P < 0$ 或 $0 < P < 1$
3	$T \leq -20$ 或 $70 \leq T < 100$	$1 \leq P < 16$
4	$100 < T < 600$	$16 \leq P < 100$
5	$T \geq 600$	$P \geq 100$

注 1：参照《固定式压力容器安全技术监察规程》(TSG 21—2016)等资料进行等级划定。
注 2：对于实验温度或压力范围较大的，以最高值或最低值进行评定，取等级高者。

4.3 实验物料

通过物料物理危险性、健康危害性、腐蚀性及使用剂量风险的量化来评估相应风险。

4.3.1 物理危险性

对照《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS)物理危险性划分类别，查询原料和产物(物料)中物质的化学品安全技术说明书(MSDS)中对应的物理危险性，根据物质的物理危险性分值 α_i (物质危险性赋分方式示例见附录 A)和物质的质量占比 X_i ，确定物料的物理危险性评估值 α 。 α 越大，则物料的物理危险性越高。物料物理危险性评估值 α 按公式(1)计算：

$$\alpha = \sum X_i \times \alpha_i \dots \dots \dots (1)$$

式中：

α ——物料物理危险性评估值；

X_i ——物料中某一物质的质量占比；

α_i ——物料中某一物质的物理危险性分值。

物料中物质的物理危险性分值按表 3 进行统计。

表 3 实验物料的物理危险性分值

序号	类型	类别与校正系数	原料 1	原料 2	原料 3	原料 4	产物 1	产物 2
1	爆炸物	1-7 (系数 3)						
2	易燃气体	1-3 (系数 3)						
3	气雾剂	1-3 (系数 3)						
4	氧化性气体	1 (系数 8)						
5	高压气体	1 (系数 6)						
6	易燃液体	1-4 (系数 2)						
7	易燃固体	1-2 (系数 4)						
8	自反应物质和混合物	1-5 (系数 2)						
9	发火液体	1 (系数 10)						
10	发火固体	1 (系数 10)						
11	自热物和混合物	1-2 (系数 4)						
12	遇水放出易燃气体的物质和混合物	1-3 (系数 5)						
13	氧化性液体	1-3 (系数 3)						
14	氧化性固体	1-3 (系数 3)						
15	有机过氧化物	1-5 (系数 2)						
16	金属腐蚀剂	1 (系数 6)						
17	退敏爆炸物	1-4 (系数 3)						
单物质物理危险性分值 α_i								
物料物理危险性评估值 α								
<p>注 1: 参照《全球化学品统一分类和标签制度》(GHS) 第 7 修订版分类进行评定;</p> <p>注 2: 根据物质的 GHS 类型和类别对实验人员、设备等的情况, 对各类别物质的危险性赋值, 物质危险性赋分方式示例见附录 A (1 类的危险性最高, 赋分最高);</p> <p>注 3: MSDS 没有对应 GHS 类别的, 默认危险性分值为 0;</p> <p>注 4: 单物质危险性分值为各类型分值加和;</p> <p>注 5: 物料物理危险性评估值按各物质质量占比对各物质危险性分值进行加权平均, 原料和产物 (包括副产物) 分别计算后加和, 反应前后未变化的物质不重复计算。</p>								

4.3.2 健康危害性

对照 GHS 健康危害性划分类别, 查询物料中物质的 MSDS 中对应的健康危害性, 根据物质的健康危害性分值 β_i (物质危险性赋分方式示例见附录 A) 和物质的质量占比 X_i , 确定物料的健康危害性评估值 β 。 β 越大, 则物料的健康危害性越高。物料健康危害性评估值 β 按公式 (2) 计算:

$$\beta = \sum X_i \times \beta_i \dots \dots \dots (2)$$

式中:

β ——物料健康危害性评估值;

X_i ——物料中某一物质质量占比;

β_i ——物料中某一物质的健康危害性分值。

物料中物质的健康危害性分值按表 4 进行统计。

表 4 实验物料的健康危害性分值

序号	类型	类别与校正系数	原料 1	原料 2	原料 3	原料 4	产物 1	产物 2
1	急毒性	1-5 (系数 4)						
2	皮肤腐蚀/刺激	1-3 (系数 4)						
3	严重眼损伤/眼刺激	1-3 (系数 4)						
4	呼吸或皮肤致敏	1-2 (系数 4)						
5	生殖细胞致突变性	1-2 (系数 3)						
6	致癌性	1-2 (系数 3)						
7	生殖毒性	1-3 (系数 2)						
8	特定目标器官毒性 (单次接触)	1-3 (系数 4)						
9	特定目标器官毒性 (多次接触)	1-2 (系数 3)						
10	吸入危险	1-2 (系数 3)						
单物质健康危害性分值 β_i								
物料健康危害性评估值 β								
注：物料的健康危害性分值计算方式与物理危险性分值计算方式一致。								

4.3.3 腐蚀性

通过分析设备材质和物料性质,可得到物料对设备的腐蚀性程度。根据表 5 汇总实验设备材质和物料腐蚀性信息,确定物料对设备材质的腐蚀能力(材质耐腐蚀性查询示例见附录 B)。设备选材时,应避免使用腐蚀性等级为 4 对应的设备材质,或采取保护措施避免含该材质的部件被物料直接或间接接触。

表 5 物料腐蚀性表

序号	项目	值
1	设备材质	
2	物料组成	
3	物料浓度	
4	反应温度	
5	酸碱性 (pH)	
6	设备耐腐蚀性	

注 1: 设备材质要考虑釜、传感器、桨、加料泵送管路设备、排气管路、贮存容器、电路板等;

注 2: 常用设备材质有: 石英、玻璃、陶瓷; 哈式合金、钛、316 不锈钢、304 不锈钢、蒙乃尔合金; 石墨烯、聚四氟乙烯、氟化塑料、硅胶、ABS 塑料、聚丙烯、聚乙烯、丁腈橡胶等;

注 3: 混合物料的腐蚀性按各自浓度评定, 特殊的如硫酸中含氯化钠则要考虑盐酸, 见《腐蚀性数据与选材手册》(第 1 版, 化学工业出版社) P₃₃₀~P₃₃₅;

注 4: 腐蚀性不确定的, 先进行小剂量试验验证, 使用《腐蚀数据与选材手册》(第 1 版, 化学工业出版社) P₅₁ 失重法计算物料对涉及材质的腐蚀率, 判定设备是否可用;

注 5: 根据《腐蚀性数据与选材手册》(第 1 版, 化学工业出版社), 物料腐蚀性等级与设备材质耐腐蚀性描述的对应关系为 1—优良、2—良好、3—可用、4—不适用。

4.3.4 使用总剂量

实验风险随物料使用剂量增加而上升。对特殊反应(如氧化反应), 实验物料剂量必须考虑物料配

比对爆炸极限的影响。

综上，实验物料物理危险性、健康危害性、腐蚀性及使用剂量对应的风险等级如表 6 所示。

表 6 实验物料物理危险性、健康危害性、腐蚀性及使用剂量风险等级

风险等级	物理危险性评估值(α)	健康危害性评估值(β)	腐蚀性等级	总剂量(M) g
1	$\alpha < 5$	$\beta < 5$	1	$M < 10$
2	$5 \leq \alpha < 10$	$5 \leq \beta < 10$	2	$10 \leq M < 100$
3	$10 \leq \alpha < 20$	$10 \leq \beta < 20$	3	$100 \leq M < 1000$
4	$20 \leq \alpha < 40$	$20 \leq \beta < 40$	4	$1000 \leq M < 10000$
5	$\alpha \geq 40$	$\beta \geq 40$	-	$M \geq 10000$

注：通过物料各风险高低进行划分。

4.4 实验反应热

4.4.1 合成反应绝热温升

合成反应为化学反应的主要研究对象（含副反应），合成反应中的绝热温升应按公式（3）计算：

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q_r}{m_r \times C_{p,r}} \dots \dots \dots (3)$$

式中：

ΔT_{ad} ——合成反应的绝热温升，单位为开（K）；

Q_r ——合成反应放热的总热量，单位为千焦（kJ）；

m_r ——合成反应后料液的混合质量，单位为千克（kg），特殊情况结合反应过程变化情况取保守值；

$C_{p,r}$ ——合成反应后料液的混合比热容，单位为千焦/（千克×开）（kJ/(kg·K)），特殊情况结合反应过程变化情况取保守值。

合成反应放热的总热量 Q_r 根据公式（4）计算：

$$Q_r = n_r \times \Delta_r H \dots \dots \dots (4)$$

式中：

$\Delta_r H$ ——合成反应的反应焓，单位为千焦/摩尔（kJ/mol）；

n_r ——合成反应焓计量的基准反应物的物质的量，单位为摩尔（mol）。

典型化学反应的反应焓如表 7 所示，其他反应可通过文献键能查找或使用差式扫描量热仪 DSC 等量热仪实验获得合成反应的反应焓。

表 7 典型化学反应的反应焓

反应类型	反应焓 $\Delta_r H$ kJ/mol
中和反应（盐酸）	-55
中和反应（硫酸）	-105
重氮化反应	-65
磺化反应	-150
胺化反应	-120

表 7 (续)

反应类型	反应焓 $\Delta_r H$ kJ/mol
环氧化反应	-100
聚合反应 (苯乙烯)	-60
加氢反应 (烯烃)	-200
加氢 (氢化) 反应 (硝基类)	-560
硝化反应	-130
氯化反应 (取代类)	-120
金属有机物合成反应	-300
注: 本表部分数据引自《化工工艺的热安全——风险评估与工艺设计》(科学出版社), 部分数据由 NIST Chemistry WebBook 数据库查询得到。	

4.4.2 分解反应的绝热温升

若发生分解反应失控, 分解反应中的绝热温升应按公式 (5) 计算:

$$\Delta T_{ad,d} = \frac{Q_d}{m_d \times C_{p,d}} \dots \dots \dots (5)$$

式中:

$\Delta T_{ad,d}$ ——分解反应的绝热温升, 单位为开 (K);

Q_d ——分解反应所放出的总热量, 单位为千焦 (kJ);

m_d ——分解反应涉及的物料总质量, 单位为千克 (kg);

$C_{p,d}$ ——分解反应涉及的物料总比热容, 单位为千焦/(千克×开) (kJ/(kg·K))。

分解反应放热的总热量 Q_d 根据公式 (6) 计算:

$$Q_d = n_d \times \Delta_d H \dots \dots \dots (6)$$

式中:

$\Delta_d H$ ——分解反应的反应焓, 单位为千焦/摩尔 (kJ/mol);

n_d ——分解反应焓计量的基准反应物的物质的量, 单位为摩尔 (mol)。

典型的官能团分解反应的反应焓如表 8 所示, 根据物质结构中典型官能团的数目可估算物料分解的绝热温升, 如表 9 所示。其他物料可通过差式扫描量热仪 DSC 等量热仪实验获得分解焓。

表 8 不同官能团二次分解反应的反应焓

官能团		分解焓 $\Delta_d H$ kJ/mol
重氮盐	$-\text{N}=\text{N}^+$	-160 ~ -180
重氨基	$-\text{N}=\text{N}-$	-100 ~ -180
异氰酸酯	$-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	-50 ~ -75
氮-氢氧化物	$>\text{N}-\text{OH}$	-180 ~ -240
过氧化物	$\begin{array}{c} \diagup \text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C} \diagdown \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	-350
硝基	$\text{Ar}-\text{NO}_2$ 或 $\text{R}-\text{NO}_2$	-310 ~ -360
硝酸酯	$-\text{O}-\text{NO}_2$	-400 ~ -480

表 8 (续)

官能团		分解焓 $\Delta_d H$ kJ/mol
环氧化物	$\begin{array}{c} \text{—C—C—} \\ \quad \\ \text{O} \end{array}$	-70 ~ -100
注：本表引自《化工工艺的热安全——风险评估与工艺设计》（科学出版社）。		

表 9 物料分解的绝热温升

物质	分解焓 kJ/mol	物质的量占比	原料或产物分解焓 kJ/mol	总分解温升 K
原料 1				
原料 2				
原料 3				
原料 4				
产物 1				
产物 2				
注 1：对于物质分解焓计算，当物质含 n 个易分解官能团，物质分解焓为 n 个易分解官能团分解焓的累加； 注 2：原料和产物分别计算分解焓，根据各物质相对于所有原料或产物的物质的量占比，对各物质分解焓进行加权计算分别得到原料和产物的分解焓，再根据公式（6）和（5）进行总分解温升的计算； 注 3：合成反应前后未变化的物质不重复计算分解焓，反应产气时保守不考虑反应后气体的组成占比（即分解放热只作用于固体和液体物料升温）。				

合成反应绝热温升和分解反应绝热温升对应的风险等级如表 10 所示。设计实验时，根据合成反应绝热温升和预估的反应时间计算预估的升温速率，并由设备移热降温速率确定可控的反应时间，避免升温速率大于或接近设备降温速率。

表 10 合成反应、分解反应绝热温升风险等级

风险等级	合成反应绝热温升 (ΔT_{ad}) K	分解反应绝热温升 ($\Delta T_{ad,d}$) K
1	$\Delta T_{ad} < 25$	$\Delta T_{ad,d} < 25$
2	$25 \leq \Delta T_{ad} < 50$	$25 \leq \Delta T_{ad,d} < 50$
3	$50 \leq \Delta T_{ad} < 200$	$50 \leq \Delta T_{ad,d} < 200$
4	$200 \leq \Delta T_{ad} < 400$	$200 \leq \Delta T_{ad,d} < 400$
5	$\Delta T_{ad} \geq 400$	$\Delta T_{ad,d} \geq 400$
注 1：参照 GB/T 42300—2022 进行等级划定。 注 2：通气反应，实验时若能时时切断进气，可根据气相和液相未反应物料计算绝热温升。		

4.5 实验设备

设备的安全保障功能、自动化程度、生产年限等会影响实验危险程度。设备缺乏自动控温、自动泄压、自动报警、自动切断、自动紧急降温等自动化控制/保障功能或设备故障率高会使实验的风险提高。

根据设备有效的自动化控制/保障功能（自动控温、自动泄压、自动报警、自动切断、自动紧急降温等）的数量 n 和设备故障率系数 s 得到设备安全系数 Y ，计算如公式（7）所示：

$$Y = \frac{n+1}{s} \dots \dots \dots (7)$$

式中：

n ——设备有效自动化控制/保障功能数量，按能正常工作的功能数量计；

示例：若设备有效控制/保障功能为“自动控温”和“自动泄压”这2项，则 $n=2$

s ——设备故障率系数，在额定使用年限内设备故障率系数为 1.0，超额定使用年限时 $s=$ 使用年限 \div 额定使用年限。参照《仪器设备使用年限与故障率关系曲线》（枣庄师专学报，1997）。

实验设备风险等级划分如表 11 所示。

表 11 实验设备风险等级

风险等级	设备安全系数 Y
1	≥ 4.0
2	$2.0 \leq Y < 4.0$
3	$1.0 \leq Y < 2.0$
4	$Y < 1.0$

注：设备安全系数等级划定由计算模型输入条件和结果范围结合实际实验风险获得。

4.6 实验操作

涉及实验进出料等操作时，采用的方式影响实验的危险程度，根据自动化情况、操作条件等判定实验操作风险等级，如表 12 所示。

表 12 实验操作风险等级

风险等级	涉及的实验操作描述
1	质量泵、色谱泵、推进泵进出料
2	手动常压进出料
3	高温进出料、需惰性气体保护进出料
4	带压容器进出料、合成反应绝热温升 > 100 K 时一次性进料、非常规工艺顺序进出料

注 1：含多种操作描述的，以风险等级高者定级；
注 2：重点关注进出料方式，反应放热速率快/反应绝热温升大/产气明显的实验杜绝一次性进料。

4.7 化学实验反应风险定级

经过各维度风险评估，可得到实验风险系数，实验风险系数 Z 根据公式（8）计算得到：

$$Z=(R_{\alpha}+R_{\beta}+R_r+R_s+R_d)(R_T+R_P+R_M+R_o+R_c)\dots\dots\dots (8)$$

式中：

R_{α} ——物料物理风险等级；

R_{β} ——物料健康风险等级；

R_r ——物料腐蚀性风险等级；

R_s ——合成反应的绝热温升风险等级；

R_d ——分解反应的绝热温升风险等级；

R_T ——实验温度风险等级；

R_P ——实验压力风险等级；

R_M ——实验物料使用总剂量风险等级；

R_o ——实验操作风险等级；

R_e ——实验设备风险等级。

根据表 13 确定实验风险系数 Z 对应的实验风险等级。

表 13 实验风险等级

风险等级	风险系数 Z
1	$Z \leq 49$
2	$49 < Z \leq 144$
3	$144 < Z \leq 255$
4	$255 < Z \leq 440$
5	$Z > 440$

注：根据各维度风险的综合影响进行计算划定等级。

典型危险化学反应因其特殊风险突出，故在评定风险等级时设定最低等级，部分特别危险的实验应避免直接开展，如表 14 所示。

结合实验风险等级和典型危险化学反应风险等级，取等级高者作为实验风险综合等级，化学实验反应风险定级汇总见表 15。

表 14 典型危险化学反应风险等级

风险等级	类型
3	1. 使用或产生高浓度的易燃易爆物料：爆炸物（不稳定爆炸物、第 1.1 项）、易燃物（易燃气体/液体/固体的第 1 类）、助燃物（氧化性气体）、自燃物（发火液体/固体）、与水放出易燃气体物（如：活泼金属有机物）等
	2. 含剧毒物料：急毒性 1 类
	3. 热稳定性差且分解剧烈物料占比超 10%：分解时升温/升压速率明显的重氮化料、过氧化料等
	4. 硝化物占比超 30%
	5. 物料对设备腐蚀性 3 级及以上
	6. 硝化反应
	7. 未研究过的典型危险化学反应

注 1：一般不进行大剂量的纯硝基化合物打底的反应或合成纯金属有机物的反应；
注 2：一般不进行配比在爆炸极限范围内的实验；
注 3：出过事故后再次开展该实验，风险等级提升 1 级，并备注该实验发生过事故。

表 15 化学实验反应风险定级汇总表

项	实际值	对应等级
实验温度风险		
实验压力风险		
实验物料物理风险		
实验物料健康风险		
实验物料腐蚀性风险		
实验物料使用剂量风险		

表 15 (续)

项	实际值	对应等级
合成反应绝热温升风险		
分解反应绝热温升风险		
实验设备风险		
实验操作风险		
实验风险系数		
实验风险综合等级		
化学实验可能造成的危害		

4.8 实验前/后处理风险

除了研究的化学反应本身，部分化学反应实验还附带一些前置处理过程或后续处理过程，部分为物理分离过程（如：蒸发/蒸馏、结晶、过滤、干燥等），部分为化学反应过程（如：反应淬灭、中和等）。同样使用第 4.1~4.7 节的评估过程，对实验的前处理/后处理的风险进行辨识和评估。

5 化学实验风险预防与控制措施

5.1 总则

通过实验风险定级，针对风险等级较高的维度，优先采取措施向低风险等级进行优化，提高实验的安全性，再开展实验。无法降级的情况下，通过以下不同等级的探究、配置、监管等要求进行实验的风险预防与控制。

5.2 1~2 级的风险预防与控制

实验风险综合等级 1~2 级的实验，风险较小，风险预防与控制方式为：

- a) 初步探究配置：实验组自行探究，结合相关资料总结风险点，探究完成后向主管汇报，遇到无法自行探究的由主管辅导探究，经主管审核同意后可开展实验；
- b) 仪器设备配置：按照实验要求选择合适的实验仪器进行实验，针对 1~2 级反应且物料组成不确切的反应需提前进行快速筛选实验或 10 g 以下的预实验；
- c) 防护用品配置：基本配置为护目镜、防毒面罩、手套，并按照实验需求、样品需求配置其他防护用品；
- d) 实验人员及监督人员配置：实验组自行实验，重点关注高风险维度，主管例行巡查；
- e) 应急用品配置及相应应急预案：实验室本身配置应急用品已满足需求，执行常规的灭火应急预案。

5.3 3 级的风险预防与控制

实验风险综合等级 3 级的实验，风险中等，其风险预防与控制方式为：

- a) 初步探究配置：主管带领实验组进行探究，若无法解决则上报实验风险判定小组，安全管理部门组织人员开展会议进行讨论，经实验风险判定小组人员审核确认后可开展实验可开展实验；
- b) 仪器设备配置：按照实验要求选择合适的实验仪器进行实验，针对 3 级及以上的反应需提前

进行快速筛选实验或 10 g 以下的预实验，选择自动化程度高、安全性高的设备；

- c) 防护用品配置：基本配置为护目镜、防毒面罩、手套，并按照实验需求、样品需求配置其他防护用品，必要时穿戴防护服、防毒面具；
- d) 实验人员及监督人员配置：实验组进行实验，主管监督实验关键节点和高风险维度的情况；
- f) 应急用品配置及相应应急预案：除实验室本身配置应急用品外，根据该反应情况配备额外的应急用品，执行专项应急预案。

5.4 4~5 级的风险预防与控制

实验风险综合等级4~5级的实验，风险极大，其风险预防与控制方式为：

- a) 初步探究配置：由安全管理部门组织（人员构成为实验风险判定小组成员、主管、实验组成员）召开会议进行讨论，经实验风险判定小组人员审核确认后可开展实验（无此类实验经验的先开展完整的预实验，包括前处理和后处理，实验量不得超过 10 g，或进行快速筛选实验），非必要避免使用危险物料；
- b) 仪器设备配置：优先使用小型量热仪开展实验，若必须使用一般仪器进行实验需由主管向实验室负责人发起申请，经由实验室负责人同意后开展实验，选择自动化程度高、安全性高的设备；
- c) 实验前预演：主管召集实验室负责人、风险判定小组成员、实验组成员及有经验的实验组成员开展实验前预演会，由实验组组长讲解实验方案、设备搭建等过程，主要人员指出整个过程危险的点，如何防护，可能发生怎样的危险，如何处置；
- d) 防护用品配置：除配置基本的护目镜、防毒面罩、手套外，在关键节点必须穿戴防护服、防毒面具，极其危险的实验需要佩戴正压式呼吸器；
- e) 实验人员及监督人员配置：实验组进行实验，一个有该类实验经验的实验组进行指导，主管或安全管理部门全程监督，对高风险维度进行双重确认；
- f) 应急用品配置及相应应急预案：除实验室本身配置应急用品外，根据该反应情况配备额外的应急用品（如：足够的消防沙和灭火器），制定该反应专项应急预案。实验前调试呼救设施是否正常，并由实验人员进行事故专项应急预案演练。实验时安排专人看监控录像，发现异常及时上报。

5.5 专项应急预案

根据一般化学实验室涉及的危险工况结合实验室实际情况，除了准备火灾、水灾、风灾、地震、停电、触电、机械损伤等一般场所常见风险的应急预案，需针对化学药品事故（中毒、灼伤、泄漏）、反应失控（超温、超压）、烫伤/冻伤等化学实验室常见风险做好相应的应急预案，定期对实验室相关人员进行应急演练。

5.6 事故调查

实验发生事故后，开展事故调查工作，完成事故报告，对类似工艺进行风险判定，针对工艺路线、操作规程、设备设施条件等提出建设性方案，并进行人员培训与考核，存档。

6 评定步骤

化学实验反应风险评估与风险预防的步骤如下：

- a) 分析实际需进行的反应的实验条件（温度、压力、物料配比等）、所需设备、操作方案等，反应所涉及的前/后处理过程；
- b) 根据实验条件、物料、设备及操作等，结合查询资料，从各维度计算实验的风险等级；
- c) 根据各维度风险等级计算实验的风险系数，获得实验风险等级；
- d) 结合典型危险反应的风险等级，评定实验风险综合等级；
- e) 结合各维度影响因素风险、实验风险综合等级及应急预案，针对性地做相应处置措施；
- f) 若发生事故则进行事故调查，分析事故原因和应对措施，针对同类反应，实验前在措施上应进行更完备的准备。

7 风险评估与预防报告规范

7.1 风险评估与预防报告应该包括以下内容：

- a) 实验基本信息；
- b) 实验各维度的风险等级；
- c) 实验风险综合等级及相应的应急预案与处置措施。

7.2 化学反应风险评估与预防示例见附录 C。

8 限制说明

依据本文件的过程中应该注意以下几点：

- a) 化学反应一般指非放射性物质参与的化学反应，不含生物实验；
- b) 物料的物理危险性和健康危害性一般针对组成确定、信息可查的情况，如组成复杂无法准确分析，建议使用自动化程度较高的设备进行小规模实验，避免人员直接接触；
- c) 合成反应绝热温升根据同类或类似反应的反应焓变，结合实际浓度、比热容进行估算，如无类似反应参照，建议进行小规模验证实验判断；
- d) 分解反应的绝热温升一般根据物质官能团判定，如组成或结构复杂，建议进行快速筛选量热测试分解热；
- e) 物料的腐蚀性不确定时，可预先用与实验器材同类材质的材料进行测试，判断腐蚀性后再选择合适的实验器材。

附录 A

(资料性)

物质危险性赋分方式示例

A.1 爆炸物标签要素

爆炸物标签要素（不稳定爆炸物，1.1项，1.2项，1.3项，1.4项，1.5项，1.6项）分为7类（ n 类），危险性分值校正系数为3（校正系数 y ），危险性分值从高到低为 7×3 、 6×3 、 5×3 、 4×3 、 3×3 、 2×3 、 1×3 ，即 $n \times y$ 、 $(n-1) \times y \cdots 1 \times y$ ，见表A.1。

表 A.1 GHS 爆炸物标签要素及对应物质 GHS 物理危险性赋分

危险分类	标签信号词	标签危险说明	危险说明编码	危险性赋分
不稳定爆炸物	危险	不稳定爆炸物	H200	21
第 1.1 项		爆炸物：整体爆炸危险	H201	18
第 1.2 项		爆炸物：严重进射危险	H202	15
第 1.3 项		爆炸物：起火、爆炸或进射危险	H203	12
第 1.4 项	警告	起火或进射危险	H204	9
第 1.5 项	危险	遇火可能整体爆炸	H205	6
第 1.6 项	无信号词	无危险说明	无	3

A.2 易燃气体标签要素

易燃气体标签要素（1A，1B，2），分为3类，危险性分值校正系数为3，危险性分值从高到低为9、6、3，见表A.2。

表 A.2 GHS 易燃气体标签要素及对应物质 GHS 物理危险性赋分

危险类别		标签信号词	标签危险说明	危险说明编码	危险性赋分
1A	易燃气体	危险	极其易燃气体	H220	9
	发火气体		极其易燃气体 暴露在空气中可自燃	H220 H232	
			极其易燃气体 即使在无空气的条件下仍可能发生爆炸反应	H220 H230	
	化学性质 不稳定气体		B	极其易燃气体 在高压和/或高温条件下，即使无空气仍可能发生爆炸反应	
1B		易燃气体	H221	6	
2		警告	易燃气体	H221	3

A.3 呼吸或皮肤致敏物标签要素

呼吸或皮肤致敏物标签要素（呼吸 1 或 1A/1B，皮肤 1 或 1A/1B），分为 2 类（呼吸致敏为较危险类），危害性分值校正系数为 4，危害性分值从高到低为 8、4，见表 A.3。

表 A.3 GHS 呼吸或皮肤致敏物标签要素及对应物质 GHS 健康危害性赋分

分类		标签信号词	标签危险说明	危险说明编码	危害性赋分
危险类别	危险分类				
呼吸致敏物	1	危险	吸入可引起过敏或哮喘症状，或造成呼吸困难	H334	8
	1A				
	1B				
皮肤致敏物	1	警告	可引起皮肤过敏反应	H317	4
	1A				
	1B				

A.4 生殖毒性标签要素

生殖毒性标签要素（1 或 1A/1B，2，附加类别），分为 3 类，危害性分值校正系数为 2，危害性分值从高到低为 6、4、2，见表 A.4。

表 A.4 GHS 生殖毒性标签要素及对应物质 GHS 健康危害性赋分

危险分类	标签信号词	标签危险说明	危险说明编码	危害性赋分
1(1A 和 1B 子类)	危险	可能对生育能力或对胎儿造成损害（说明已知的具体影响）（说明接触途径——如已确证无其他接触途径造成这一危险）	H360	6
2	警告	怀疑对生育能力或对胎儿造成损害（说明已知的具体影响）（说明接触途径——如已确证无其他接触途径造成这一危险）	H361	4
有关对哺乳或通过哺乳造成影响的附加分类	无信号词	可能对母乳喂养的儿童造成伤害	H362	2

附录 B

(资料性)

材质耐腐蚀性查询示例

B.1 腐蚀性符号说明

《腐蚀数据与选材手册》(第1版, 化学工业出版社)中标注的符号说明见表 B.1。

表 B.1 符号说明

符号	说明(腐蚀情况)
金属部分	
∨	优良
∨	良好
○	可用, 但腐蚀较严重
×	不适用, 腐蚀严重
非金属部分	
∨	良好, 腐蚀轻微或无
○	可用, 但有明显腐蚀
×	不适用, 腐蚀严重

B.2 腐蚀性查询

《腐蚀数据与选材手册》(第1版, 化学工业出版社)第三篇记录了多种材质的腐蚀性数据, 表 B.2 给出了金属及合金中碳钢和铸铁的部分耐腐蚀数据, 通过符号(见表 B.1)对照和说明来确认碳钢和铸铁的耐腐蚀性数据。

表 B.2 碳钢和铸铁的耐腐蚀数据(部分)

介质	浓度 %	温度 ℃			
		25	50	80	100
硫酸	<65	×	×		
	65~75	○	○	×	×
	75~100 ^a	∨	○	×	×
发烟硫酸	100~102	×			
	>102 ^b	∨	∨	∨	∨
硝酸		× ^c			
红发烟硝酸		○ ^{bc}			
白发烟硝酸		×			
硝酸蒸气			×	×	×
盐酸		×			

^a 高转速泵、阀应采用高铬镍不锈钢。铸铁优于碳钢, 可用于80℃~100℃;
^b 铸铁不适用;
^c 铬5铝7铌钛低合金钢在60%~98%的酸及发烟酸中50℃以下的耐腐蚀性良好。50℃~70℃时耐腐蚀性较差。

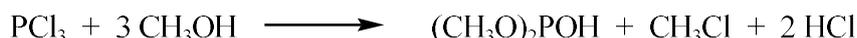
附录 C

(资料性)

化学反应风险评估与预防示例

C.1 实验基本信息

反应方程式:



实验设计：前处理为手动用滴管向烧瓶中加入 300 g 粗三氯化磷，使用可自动控温的油浴（使用年限为 5 年，使用 1 年）加热蒸馏，冷凝收集高纯度三氯化磷。反应使用铁制反应器，以 204.1 g 蒸馏收集的三氯化磷作为打底料，在油浴锅（同前处理）中控温 25℃，最后手动一次性加 158.5 g 甲醇，保温 1 h，进行酯化反应，实验条件如表 C.1 所示。反应的原料和产物组成如表 C.2 所示。

表 C.1 物料配比和反应条件

反应名称 物质	原料		滴加温度	加料时间	反应温度	保温时间
	三氯化磷	甲醇	℃	h	℃	h
酯化反应	204.1 g	158.5 g	25	一次性	25	1

表 C.2 反应原料和产物组成

物质	原料		主、副产物		
	三氯化磷	甲醇	亚磷酸二甲酯	氯甲烷	氯化氢
质量/g (占比)	204.1 (56%)	158.5 (44%)	180 (49%)	75 (21%)	109 (30%)

反应基本热力学数据:

- 此经小剂量的量热实验测得合成反应（含副反应）反应焓 $\Delta_r H = -44.6 \text{ kJ/mol}$ （以三氯化磷计）；
 - 反应后物料比热容 $C_{p,r} \approx 2 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ；
 - 反应后液相料液质量 $m_r \approx 0.18 \text{ kg}$ ；
 - 原料三氯化磷相对分子量为 137.3 g/mol，产物亚磷酸二甲酯相对分子量为 110.05 g/mol；
 - 合成反应放热量 $Q_r = -\Delta_r H \times n(\text{PCl}_3) = -(-44.6) \times (204.1/137.3) = 66.3 \text{ kJ}$
 - 合成反应绝热温升 $\Delta T_{ad} = Q_r / (m_r C_{p,r}) \approx 66.3 / (0.18 \times 2) = 184 \text{ K}$ ；
 - 差式扫描量热仪 DSC（GB/T 22232—2008 化学物质的热稳定性测定 差示扫描量热法）测得产物（含副产物）的分解放热量为 1300 kJ/kg，则 $Q_d = 1300 \times 0.18 = 234 \text{ kJ}$ ；
 - 保守不考虑产气移热， $\Delta T_{ad,d} = Q_d / (m_d C_{p,d}) \approx 234 / (0.18 \times 2) = 650 \text{ K}$ 。
- 酯化反应的物料腐蚀性如表 C.3 所示。

表 C.3 物料腐蚀性表

序号	项目	值
1	设备材质	铁制釜
2	物料组成	PCl ₃ 、HCl
3	物料浓度	-
4	反应温度	25℃
5	酸碱性 (pH)	约 1
6	设备耐腐蚀性 ^a	不适用

^a 通过查询《腐蚀数据与选材手册》(第1版, 化学工业出版社)中盐酸对铸铁的腐蚀性得到。

C.2 实验各维度风险评估过程

通过对比实验条件和文献查找, 实验各维度的风险等级如表 C.4~C.13 所示。

表 C.4 实验温度风险等级

温度 T , °C	等级
25	1

表 C.5 实验压力风险等级

压力 P , barG	等级
0	1

表 C.6 实验物料的物理危险性分值与风险等级

序号	类型	类别与校正系数	CH ₄ O	PCl ₃	(CH ₃ O) ₂ POH	CH ₃ Cl	HCl
1	爆炸物	1-7 (系数 3)					
2	易燃气体	1-3 (系数 3)				9	
3	气雾剂	1-3 (系数 3)					
4	氧化性气体	1 (系数 8)					
5	高压气体	1 (系数 6)					
6	易燃液体	1-4 (系数 2)	6				
7	易燃固体	1-2 (系数 4)					
8	自反应物质和混合物	1-5 (系数 2)					
9	发火液体	1 (系数 10)					
10	发火固体	1 (系数 10)					
11	自热物和混合物	1-2 (系数 4)					
12	遇水放出易燃气体的物质和混合物	1-3 (系数 5)					
13	氧化性液体	1-3 (系数 3)					
14	氧化性固体	1-3 (系数 3)					
15	有机过氧化物	1-5 (系数 2)					
16	金属腐蚀剂	1 (系数 6)					
17	退敏爆炸物	1-4 (系数 3)					
单物质物理危险性分值 α_i			6			9	0

表 C.6 (续)

物料物理危险性评估值 α	$6 \times 0.44 + 9 \times 0.21 \times 2.6 \approx 4.6$
实验物料物理风险等级	1

表 C.7 实验物料的健康危害性分值与风险等级

序号	类型	类别与校正系数	CH ₄ O	PCl ₃	(CH ₃ O) ₂ POH	CH ₃ Cl	HCl
1	急毒性	1-5 (系数 4)	12	16			12
2	皮肤腐蚀/刺激	1-3 (系数 4)		12			12
3	严重眼损伤/眼刺激	1-3 (系数 4)					
4	呼吸或皮肤致敏	1-2 (系数 4)			4		
5	生殖细胞致突变性	1-2 (系数 3)			3		
6	致癌性	1-2 (系数 3)			3	3	
7	生殖毒性	1-3 (系数 2)					
8	特定目标器官毒性 (单次接触)	1-3 (系数 4)	12				
9	特定目标器官毒性 (多次接触)	1-2 (系数 3)		3		3	
10	吸入危险	1-2 (系数 3)					
单物质健康危害性分值 β_i			24	31	10	6	24
物料健康危害性评估值 β			$24 \times 0.44 + 31 \times 0.56 + 10 \times 0.49 + 6 \times 0.21 + 24 \times 0.3 \approx 41.3$				
实验物料健康风险等级			5				

表 C.8 实验物料腐蚀性风险等级

腐蚀性等级	等级
4	4

表 C.9 实验物料使用剂量风险等级

总剂量 M , g	等级
362.6	3

表 C.10 合成反应绝热温升风险等级

合成反应绝热温升 ΔT_{ad} , K	等级
184	3

表 C.11 分解反应绝热温升风险等级

分解反应绝热温升 $\Delta T_{ad,d}$, K	等级
650	5

表 C.12 实验设备风险等级

设备安全系数 Y	等级
2.0	2

注：使用年限内 $s=1$ ，含“自动控温”1项， $n=1$ ，则 $Y=2.0$ 。

表 C.13 实验操作风险等级

涉及的实验操作描述	等级
手动常压进出料、合成绝热温升>100 K 的反应一次性进料	4

C.3 实验风险综合等级与风险防控措施

化学实验反应风险定级情况如表 C.14 所示。化学实验反应前处理风险定级如表 C.15 所示。

表 C.14 化学实验反应风险定级汇总表

项	实际值	对应等级
实验温度风险	25	1
实验压力风险	0	1
实验物料物理风险	4.6	1
实验物料健康风险	41.3	5
实验物料腐蚀性风险	4	4
实验物料使用剂量风险	362.6	3
合成反应绝热温升风险	184	3
分解反应绝热温升风险	650	5
实验设备风险	2.0	2
实验操作风险	合成反应绝热温升>100 K 的反应一次性进料	4
实验风险系数	198	3
实验风险综合等级	3	
化学实验可能造成的危害	可能造成实验室中度受损或人员中度伤害	

表 C.15 化学实验反应前处理风险定级汇总表

项	实际值	对应等级
前处理温度风险	78	2
前处理压力风险	0	1
前处理物料物理风险	0	1
前处理物料健康风险	31	4
前处理物料腐蚀性风险	1	1
前处理物料使用剂量风险	300	3
合成反应绝热温升风险	0	1
分解反应绝热温升风险	0	1
前处理设备风险	2.0	2
前处理操作风险	手动常压进料	2
前处理风险系数	80	2
前处理风险综合等级	2	
前处理可能造成的危害	可能造成实验室轻度受损或人员轻度伤害	

化学实验风险评估结论：该实验的风险综合等级为 3 级，中度风险，可能造成实验室中度受损或人员中度伤害；其中，实验物料健康风险、实验物料腐蚀性风险、分解反应绝热温升风险及实验操作风险

等级较高。前处理风险综合等级 2 级，轻度风险，可能造成实验室轻度受损或人员轻度伤害；其中，前处理物料健康风险等级较高。

实验风险防控措施：应做好人员防护、提高设备自动控制/保障功能，不应采用铁质釜、不应采用一次性进料。

具体可实施的改进措施和对应风险等级如下：

- a) 操作方式改为质量泵按设备一般移热速率计算的反应时间进行进料，实验操作风险降为 1 级；
- b) 铁制釜改为玻璃釜，实验物料腐蚀性风险降为 1 级。

采取措施后的反应风险汇总如表 C.16 所示。该酯化反应产 CH_3Cl （易燃气 1 类），属于典型危险实验，实验风险综合等级仍为 3 级，但是实验风险系数已下降为 2 级，一定程度上降低了实验风险。

表 C.16 采取措施后的反应风险定级汇总表

项	实际值	对应等级
实验温度风险	25	1
实验压力风险	0	1
实验物料物理风险	4.6	1
实验物料健康风险	41.3	5
实验物料腐蚀性风险	1	1
实验物料使用剂量风险	362.6	3
合成反应绝热温升风险	184	3
分解反应绝热温升风险	650	5
实验设备风险	1.0	2
实验操作风险	质量泵进出料	1
实验风险系数	120	2
实验风险综合等级	3	
化学实验可能造成的危害	可能造成实验室中度受损或人员中度伤害	

参 考 文 献

- [1] GB 30000.3—2013 化学品分类和标签规范 第3部分：易燃气体
- [2] GB 30000.7—2013 化学品分类和标签规范 第7部分：易燃液体
- [3] GB 30000.8—2013 化学品分类和标签规范 第8部分：易燃固体
- [4] GB 30000.9—2013 化学品分类和标签规范 第9部分：自反应物质和混合物
- [5] GB 30000.10—2013 化学品分类和标签规范 第10部分：自燃液体
- [6] GB 30000.11—2013 化学品分类和标签规范 第11部分：自燃固体
- [7] GB 30000.12—2013 化学品分类和标签规范 第12部分：自热物质和混合物
- [8] GB 30000.13—2013 化学品分类和标签规范 第13部分：遇水放出易燃气体的物质和混合物
- [9] GB 30000.18—2013 化学品分类和标签规范 第18部分：急性毒性
- [10] T/CCSAS 005—2019 化学化工实验室安全管理规范
- [11] T/CCSAS 011—2021 化学化工实验室安全评估指南
- [12] 弗朗西斯·施特塞尔著（陈网桦等译），化工工艺的热安全——风险评估与工艺设计[M]，北京，科学出版社，2009
- [13] 联合国，全球化学品统一分类和标签制度（全球统一制度）第7修订版，纽约和日内瓦，2017
- [14] 左景伊、左禹．腐蚀数据与选材手册[M] 第1版，北京，化学工业出版社，1995
- [15] 罗渝然．化学键能数据手册[M]，北京，科学出版社，2005
- [16] 《精细化工反应安全风险评估导则（试行）》，安监总管三[2017] 1号
- [17] 重点监管18类危险化工工艺目录，安监总管三[2009] 116号和安监总管三[2013] 3号
- [18] 《危险化学品安全管理条例》（国务院令第591号）
- [19] 《实验室安全指南》，美国职业安全与健康管理局，2011